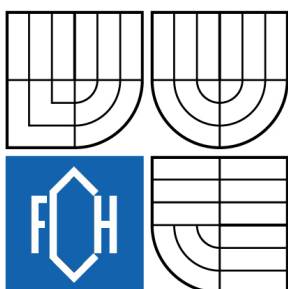




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

NEENERGETICKÉ VYUŽITÍ LIGNITU

NON-ENERGY USES OF LIGNITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

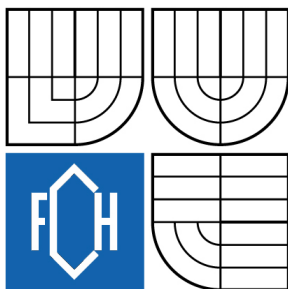
PETRA ZEDNÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

B05/2005/16120

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Zedníčková Petra

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Technická chemie (2802R007)

Vedoucí bakalářské práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Neenergetické využití lignitu

Zadání bakalářské práce:

1. Seznámit se obecně s tematikou chemie uhlí, jeho využitím, se zvláštním zřetelem na lignity.
2. Provést rešerši na téma využití lignitu mimo energetický sektor, tj. nikoli jako pouhé palivo.
3. Zhodnotit získané poznatky z hlediska jejich aplikovatelnosti na lignit těžený na jižní Moravě.
4. Navrhnout vhodná neenergetická využití jihomoravského lignitu a příslušné ověřující experimenty.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2007

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Petra Zedníčková
student(ka)

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá tematikou uhlí a jeho využitím. Zvláště se soustřeďuje na lignit a jeho využití mimo energetický sektor.

Lignit představuje geologicky nejmladší typ uhlí a patří mezi kaustobiolity, což jsou hmoty s různým stupněm prouhelnění původní fytohmoty. Stupněm prouhelnění leží zhruba mezi rašelinou a hnědým uhlím. Lignit je charakteristický zřetelně zachovanou strukturou dřeva. Právě toto relativní mládí lignitu je příčinou jeho zajímavých kvalitativních ukazatelů, mezi které patří zejména jeho přirozená sorpční schopnost a poměrně vysoký obsah huminových kyselin. Obě tyto vlastnosti spolu zřejmě úzce souvisejí, neboť huminové látky jistě budou hlavní příčinou sorpčních vlastností. Uhlí, v porovnání s jinými přírodními surovinami, je svým složením velmi komplikovanou směsí organických i anorganických látek v různém skupenství. Jedná se o heterogenní systém makromolekul, který je složen z mikroskopicky rozlišitelných a chemicky různých látek. Ty mohou být tvořeny organickými komponentami nebo působit jako minerální příměsi.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the meaning of coal and its utilize. It is especially concentrated on lignit and its utilize out of energetic sector. Lignit constitutes geologically youngest type of coal and belongs to caustobiolites, which is solid with various degree of coalification of original phytomasa. Degree of coalification is situated between peat and lignit. Lignit is characteristic by clearly well-kept structure of wood. Exactly this relative youth of lignit is reason for its interesting qualitative indexes, in which belongs especially its natural sorptive ability and quite high volume of humic acids. Both of these characteristics cohere together, because humic substances will certainly be main reason for sorptive characteristics. Coal, in comparing with other natural material, is by its structure very complicated mixture of both organic and inorganic substances in various states of matter. It is matter of heterogenous system of macromolecules, which is structured of microscopically distinguishable and chemically various substances. It can be composed of organic components or work as mineral admixture.

KLÍČOVÁ SLOVA

Uhlí, lignit, huminové kyseliny, sorbent

KEYWORDS

Fuel, lignite, humic acids, sorbent

ZEDNÍČKOVÁ, P. *Neenergetické využití lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2006. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Miloslav Pekař, Csc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych na tomto místě velmi poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce, panu Doc. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc., za podporu, vstřícnost, poskytnuté rady a v neposlední řadě za jeho trpělivé odborné vedení při zpracovávání finální podoby této práce.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Definice lignitu jako materiálového systému	9
2.2. Huminové látky	9
2.3. Huminové kyseliny	10
2.3.1. Vznik a výskyt huminových kyselin	10
2.3.2. Struktura huminových kyselin	10
2.3.3. Vlastnosti huminových kyselin	11
2.3.4. Vazebné možnosti huminových kyselin	12
2.4. Uplatnění nízkovýhřevného uhlí na chemicky a biologicky aktivní látky	14
2.4.1. Humánní a veterinární medicína	14
2.4.2. Oblast ochrany životního prostředí	14
2.4.3. Průmyslové aplikace	14
2.5. Využití lignitu jako sorbetu	15
2.5.1. Odstraňování těžkých kovů z vody za použití sorbentů na bázi hnědého uhlí.....	15
2.5.2. Použití navápněného hnědého uhlí nízké kvality při odstraňování těžkých kovů z odpadních roztoků.....	15
2.5.3. Uhlí jako sorbent pro odstranění a redukci šestimocného chromu z vodních odpadních proudů	16
2.5.4. Lignitová absorpční rohož na zachycování oleje – nové absorpční strategie a technologie.....	16
2.5.5. Čištění (purifikace) odpadních vod obsahujících nízkou koncentraci těžkých kovů	16
2.5.6. Adsorpční odstranění přímého azobarviva z vodného skupenství na sorbenty.....	17
na bázi uhlí: kinetická a mechanistická studie	17
2.5.7. Adsorpce mědi, kadmia a stříbra z vodných roztoků na přírodní uhlíkaté materiály...	17
.....	17
2.5.8. Elektrochemické zkoumání vázání iontů těžkých kovů na turecké hnědé dřevo	18
2.5.9. Zkoumání použitelnosti různých adsorpčních modelů adsorpce Methylen blue v prostředí hnědé uhlí-voda	18
2.5.10. Nízkonákladové absorbenty v pokračujícím procesu.....	18
2.5.11. Rovnovážné adsorpční izotermy pro základní barviva na hnědé uhlí.....	19
2.5.12. Vícesložkové studie rovnováhy pro adsorpci základních barviv z roztoků na hnědé uhlí	19
2.5.13. Jedno, dvou a vícesložkové sorpce kovu a magnézia na hnědém uhlí	20
2.5.14. Zpracování odpadních vod z továren na barviva za použití adsorpce	20
2.5.15. Kapacita a mechanismus fenolové adsorpce na hnědém uhlí.....	21
2.5.15. Dávková sorpce divalentních iontů kovů na hnědém uhlí	21
2.5.16. Odstraňování kovových iontů z vodných roztoků pomocí lignitu.....	21

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1. Postupy experimentů	23
3.1.1. Mletí přírodního jihomoravského lignitu	23
3.1.2. Izolace huminových kyselin z lignitu	23
3.1.2.1. Izolace roztokem NaOH	23
Navážka: 30 g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku	23
3.1.2.2. Izolace roztokem KI	24
Navážka: 30 g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku	24
3.1.2.3. Test poměru lignit : louh	24
Navážka: 50 g a 70g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku	24
3.1.3. Titrace lignitu	24
3.1.3.1. Titrace vodné suspenze mletého lignitu louhem	24
3.1.3.2. Titrace okyselené vodné suspenze mletého lignitu louhem	24
3.1.3.3. Titrace vodné suspenze mletého lignitu kyselinou	25
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	26
4.1. Izolace huminových kyselin	26
4.2. Vyhodnocení acidobazických vlastností lignitu	27
5. ZÁVĚR	30
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	31
7. SEZNAM PŘÍLOH	33
8. PŘÍLOHY	34

1. ÚVOD

Uhlí vzniklo převážně z rostlinných zbytků, nahromaděných v oblastech mírného pásma ve vodních tocích, jezerech, mořských zálivech a lagunách. Zde postupným zaplňováním vznikaly bažiny, které v některých geologických obdobích pokrývala další vegetace. Vznik a existence rostlin jsou založeny na působení sluneční energie, vody a oxidu uhličitého obsaženého v atmosféře. Vznik fosilních paliv uhelné řady byl podmíněn vznikem organických látek a vývojem života, především rostlinstva, na Zemi. V období organogenní sedimentace umožnilo vznik velkých ložisek uhlí, v rozlohách nad 1000 km² a v mocnostech nad 10 m, teplé a stejnoměrně vlhké podnebí. Maxima geologických zásob uhlí se nahromadila v geologických útvech svrchního karbonu a permu a zejména v třetihorách, kdy byly atmosférické a geologické podmínky nejpriznivější. Černé uhlí se vyskytuje z časového hlediska především v období karbonu až křídý, výjimkou jsou například terciární indonéská uhlí z oblasti aktivní vulkanické činnosti, hnědá uhlí jsou v naprosté většině třetihorního stáří, s výjimkou karbonského hnědého uhlí v podmoskevské pánvi. Procesy vzniku uhlí probíhají ve dvou fázích: biochemické a geochemické. [30]

V průběhu biochemické fáze dochází k hromadění rostlinného materiálu, později k jeho rozkladu. Nahromaděním rostlinného materiálu vznikají rašeliniště. Jakmile rostlina odumře, stává se elementem nekromasy a začne se rozkládat. Rozkladné procesy, jímž tyto organismy podléhají, je možno rozdělit na tlení, trouchnivění, hnití a rašelinní. Uskutečňují se před překrytím rozkládající se nekromasy sedimentem. Probíhají za přímé účasti mikroorganismů, aerobních a anaerobních bakterií, hub, larev, červů a za působení vody, nerostných příměsí a plynů. Na volném vzduchu, při dokonalém okysličování, kdy se rozkládají ústrojné zbytky organismů, vzniká tlení. Za menšího přístupu vzduchu a prostoupení vodou nastává trouchnivění. Z důvodu nedokonalého přístupu vzduchu nedochází k úplnému rozkladu, ale zůstává pevný zbytek, tzv. trouch. Hnití je převážně anaerobním procesem. Podléhají mu odumřelá těla rostlinných a živočišných organismů bez přístupu vzduchu ve stojatých a nedokonale větraných vodách. K rašelinění dochází zčásti nebo úplně v subakvatickém prostředí, tedy v místech s částečným přístupem vzduchu. Aby rašelinění vedlo skutečně ke vzniku uhlí, musí dojít k ochraně nekromasy před úplným rozkladem kombinací faktorů biologických, chemických a geologických. Biologická ochrana spočívá v omezení života mikroorganismů tvorbou koloidů, která způsobí smrt rozkladných mikroorganismů. Základem geologické ochrany je omezení přístupu vzdušného kyslíku, např. zalitím vodou nebo překrytím nánosem sedimentů. Po kvalitativní a chemické stránce se nekromasa hornin zemské kůry, pokud není přeměněna na nerost grafit, dělí do tří kategorií podle toho, zda a v čem je rozpustná. Bitumen je organická látka s výraznou luminiscencí, rozpustná v organických rozpouštědlech, ke které patří přírodní uhlovodíky tvořící ropu a uhlovodíky v zemním plynu. Podíl bitumenu v uhlí je nižší. [30] Huminové látky jsou organické hydrosoly a gely rozpustné v alkalických rozpouštědlech a přítomné zejména v rašelině a hnědém uhlí, nepřítomné v ropě a vysoce prouhelněném černém uhlí. Kerogeny jsou spalitelné organické látky, nerozpustné v organických a alkalických rozpouštědlech.

V geochemické fázi vzniku kaustobolitů lze prouhelňování definovat jako složitý geochemický proces vytvářející z vrstev rašeliny a sapropelu hnědouhelnou, černouhelnou nebo antracitovou sloj. Intenzita tohoto procesu odpovídá zóně diagenese a epigenese. Uhlenná hmota, která prodělala ještě intenzivnější proměny, se mění v grafit. Nejdůležitějšími prouhelňovacími faktory jsou teplota a tlak. Při primárním rozkladu organických zbytků v tzv.

stadiu diagenese dochází již k procesu tvorby uhlí. V následném stadiu epigeneze, které proběhlo v malých hloubkách 1 000 až 2 000 m, došlo ke zpevnění uhelné hmoty a ztrátě vody procesy dehydratace. Toto stadium má rozhodující význam pro vznik kapalných a plyných fosilních paliv, u tuhých paliv bývá zahrnováno do stadia diagenese. Sekundární proces stárnutí nazývaný metamorfóza je již stadiem prouhelňování spojený s druhem geologického prostředí, ve kterém proces probíhá. Procesy uhelnění, kterými prochází odumřelá těla vyšších rostlin, reprezentuje rašelinění, které probíhá na povrchu. Dalším takovým procesem je prouhelňování, probíhající v kůře. [30]

Hlavní součástí hnědých uhlí a rašeliny jsou huminové kyseliny. Tyto kyseliny se vyskytují jednak volné a jednak vázané na různé kovy, např. vápník, hliník nebo železo. Huminové látky tvoří širokou skupinu organických sloučenin, vznikajících z rozkládajících se rostlinných zbytků a organismů jak živočišného, tak rostlinného původu.

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické chemické složení, které determinuje dané povrchové vlastnosti, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitý povrch, na kterém jsou situovány defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny). Stálým zdrojem proměn a časovou nestabilitu vyvolává nerovnoměrná disipace napětí v strukturálně rozmanitém povrchu související s přítomností nízkomolekulárních látek a různě orientovaných molekul vody. Voda zde figuruje jako základní „peptizační činidlo“.

Povrchové struktury předurčují samotný lignit jako sorbent. Jeho vlastnosti se pak mohou pro konkrétní aplikace upravit chemickou případně fyzikální transformací. [30]

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Definice lignitu jako materiálového systému

Jedná se o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami, dále velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, již zmíněné mikrotrhliny původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty), jednak vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury. Obsahuje také partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků, makroskopické složky náhodného původu a výskytu.

Fyzikální model struktury lignitu zahrnuje vláknité, destičkové a různě prostorově symetrické i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění, mikro a makro disipace příměsí, volný vnitřní objem zahrnující: kapiláry, mikrotrhliny, vakuoly). Lignit tedy představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů (humínové kyseliny, atd.), polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci. [1,2]

2.2. Humínové látky

Humínové látky se dělí do tří skupin podle odolnosti k mikrobiálnímu rozkladu a jejich rozpustnosti v kyselinách a zásadách:

a) humínové kyseliny – nerozpustné v kyselém prostředí ($\text{pH} < 2$), ale jsou rozpustné při vyšších hodnotách pH . Mají tmavší barvu. Jsou rozpustné v alkáliích, v kyselinách se sráží. Při nízkých hodnotách pH dochází k protonaci karboxylových skupin a stávají se tak nerozpustnými. Jsou koloidní soustavou s vysokou sorpční schopností.

b) fulvinové kyseliny – rozpustné při jakémkoli pH , mají nejnižší molekulovou hmotnost a nejsvětlejší barvy. Mají vyšší obsah kyslíku ve funkčních skupinách na jednotku hmotnosti než humínové kyseliny a humínové složky, obsahují více karboxylových, fenolických a karbonylových skupin (příčina vyšší rozpustnosti fulvinových kyselin při všech hodnotách pH), jsou méně aromatické. Z důvodu rychlé mineralizace je obsah těchto kyselin nižší v půdách s vysokou biologickou aktivitou.

c) huminy – nerozpustné v kyselých a zásaditých roztocích. Mají nejvyšší molekulovou hmotnost a tmavou barvu. Jejich chemická struktura a vlastnosti jsou podobné humínovým kyselinám. Nerozpustnost vychází z pevné vazby s anorganickou půdou a vodními složkami.

Důležitou vlastností, kterou mají všechny humínové látky, je odpor k mikrobiální degradaci a schopnost tvorby stabilních, ve vodě rozpustných a nerozpustných solí, komplexů s kovovými ionty a hydroxidy. Reakce s jílovitými nerosty často ukázaly, že mohou být i toxickými polutanty. [3,4,5]

2.3. Huminové kyseliny

2.3.1. Vznik a výskyt huminových kyselin

V polovině 20. století byla, do té doby uznávaná, ligninová teorie vzniku humusu odmítnuta a byla akceptována tzv. polyfenolová teorie. V tomto případě fenolové aldehydy a kyseliny, uvolněné z ligninu působením mikroorganismů, projdou enzymatickou přeměnou na chinony. Jsou to sloučeniny, které vznikají oxidací fenolů, mají porušený aromatický kruh. Polymerizují v přítomnosti aminosloučenin, ale i bez nich, za tvorby huminových makromolekul. Polyfenoly mohou být syntetizovány mikroorganismy i z nelignitových zdrojů, např. celulózy. Polyfenoly jsou pak enzymaticky oxidovány na chinony a přeměněny na huminové látky. [6]

Procesy přeměny organických látek v půdě mají přímý vliv na molekulární strukturu huminových kyselin. Uhlovodíky a proteiny zde dodávají energii mikroorganismům, které je prostřednictvím vlastních enzymů rozkládají, což nazýváme autolýzou, a produkují aminokyseliny, peptidy a amoniak. Lignin a ostatní fenolické složky jsou podrobeny řadě reakcí, které jsou zahájeny oxidativní degradací, následuje demethylace a dehydratace s průvodními reakcemi vedoucími k tvorbě většího množství aromatických látek, dimerizacemi a polymerizacemi. Polymery jsou degradovány na oxid uhličitý a vodu nebo transformovány z cyklických fragmentů na alifatické sloučeniny, které mohou sloužit jako energetické zdroje mikroorganismů. Během těchto procesů může docházet i ke kondenzačním reakcím amoniaku, aminokyselin a peptidů.

V průběhu tvorby se huminové látky vlivem mikroorganismů zrudňují nebo se mění na uhelné produkty, podle podmínek prostředí. Karbonizace je důsledkem ztrát slabě vázaných polysacharidických a proteinových zbytků vnějších řetězců a kyslíkatých funkčních skupin, především karboxylových, fenolických a hydroxylových. Tyto přeměny jsou doprovázeny zvýšením obsahu uhlíku a snížením obsahu kyslíku. Dalšími přeměnami se snižuje obsah dusíku a nerozpustnost v alkáliích. [5]

2.3.2. Struktura huminových kyselin

Huminové kyseliny mění své složení v závislosti na původu, výskytu a metodě extrakce.

Lze je charakterizovat jako látky, jejichž základními strukturními jednotkami jsou aromatické cykly bi- nebo trifenolických typů, na které jsou navázány skupiny: hydroxylová –OH, karboxylová –COOH, metylová –CH₃, alkoxy –O–, aminová sekundární –NH–, aminová terciární =N–, nebo sulfidová –S–.

Huminové látky mají kostru složenou z alkylaromatických útvarů, spojených zejména skupinami kyslíku a dusíku, přičemž hlavními funkčními skupinami jsou karboxylová kyselina, hydroxyly alkoholů a fenolů, ketony a chinoidní skupiny. [3]

Rozsah elementárního složení huminových látek je poměrně úzký. Huminové kyseliny obsahují více vodíku, uhlíku, síry a méně kyslíku než fulvinové kyseliny.

Tabulka č. 1: Elementární složení huminových kyselin [3]

Prvek	Obsah [%]
Uhlík	40 – 60
Kyslík	30 – 40
Vodík	4 – 5
Dusík	1 – 4
Síra	1 – 2
Fosfor	0 – 0,03

Z rozdílu celkového obsahu kyslíku v huminových kyselinách a obsahu kyslíku v karboxylových a hydroxylových skupinách vyplývá, že část kyslíku je vázána ještě jiným způsobem. Z dalších atomových skupin byla dokázána methoxy- a karbonylová skupina. Přibližně 85 % z celkového množství kyslíku je obsaženo ve funkčních skupinách, zbývajícím kyslík je pravděpodobně vázán v cyklické formě (furanový kruh). Reakce s bromem dokazuje přítomnost dvojných vazeb v molekule huminových kyselin. [7]

Analýzu funkčních skupin vyskytujících se ve struktuře huminových kyselin lze provádět např. pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Kromě FT-IR spektroskopie existují i další instrumentální metody pro analýzu funkčních skupin v huminových kyselinách: nukleární magnetická rezonance, elektronová paramagnetická rezonance, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie a potenciometrická titrace. [5]

2.3.3. Vlastnosti huminových kyselin

Huminové kyseliny jsou směsí různých složek lišících se svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Huminové kyseliny nejsou chemická individua, ale amorfní látky, které se mohou dále dělit na frakce lišící se velikostí částic a elementárním složením. Z roztoků se srážejí kyselinami jako tmavohnědé sraženiny. Huminové kyseliny jsou slabě disociované vícesytné organické kyseliny s hodnotami disociačních konstant do prvního stupně v rozmezí asi od 10^{-4} do 10^{-5} . Jejich roztoky mají hodnotu pH kolem 3,5 v závislosti na koncentraci. Huminové kyseliny se chovají jako micelární koloidy. Koloidní částice mají záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. V silně alkalickém prostředí tvoří převážně pravé roztoky. Ke koagulaci může docházet již v přírodních vodách s velkou koncentrací vápníku a hořčíku. Proto bývá v těchto vodách koncentrace huminových látek velmi nízká. K agregaci dochází v kyselém prostředí. [8]

Přítomnost huminových látek ve vodě se projevuje jejím zbarvením a případně i pachutí. Huminové látky zbarvují vodu žlutě až hnědě. Barevný odstín závisí na koncentraci huminových látek a na hodnotě pH vody. Čím vyšší je hodnota pH, tím je barva tmavší. Díky přítomnosti většího počtu karboxylových a fenolových skupin získávají huminové kyseliny schopnost tvořit komplexy, které jsou příčinou větších koncentrací kovů v huminových vodách. Kovy jsou pak snáze vyluhovatelné z půd a sedimentů.

Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou huminové látky v pitných, užitkových a provozních vodách nežádoucí. Vadí zejména v těch odvětvích průmyslu, kde mohou znehodnocovat kvalitu výrobků jejich zbarvením, např. v textilním a papírenském průmyslu. Z hygienického hlediska jsou málo závadné. Za prahovou koncentrací z hlediska toxicity pro teplokrevné

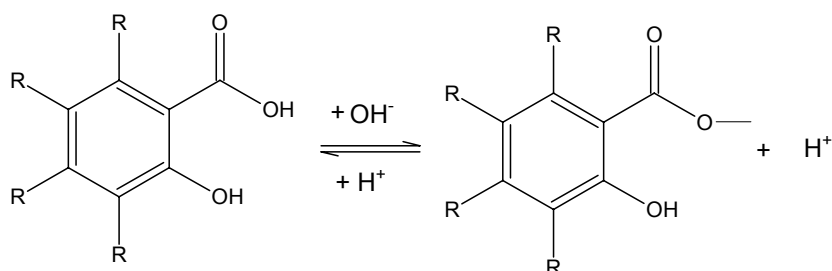
živočichy se považuje jejich koncentrace v pitné vodě asi $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Přímá škodlivost se projevuje schopností těchto látek vázat se na sérumproteiny – albuminy, globuliny a fibrinogen, tedy bílkoviny krevní plazmy. [8]

2.3.4. Vazebné možnosti huminových kyselin

Huminové kyseliny představují komplex struktur s karboxylovými a fenolickými skupinami, které jsou vhodné jako funkční skupiny pro interakce se sloučeninami přechodných prvků. Obsahují mnoho různých vazebných míst pro atomy přechodných prvků s různou vazebnou silou. Tato schopnost může být využita pro odstranění přechodných prvků z okolního prostředí.

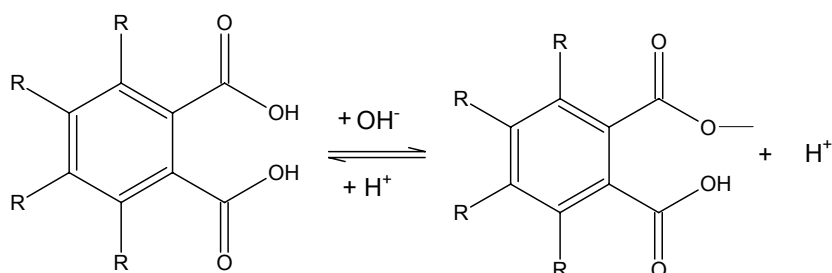
Pro interakci huminových kyselin s ionty přechodných prvků jsou tedy nejdůležitější karboxylové a fenolické OH skupiny, které vytvářejí možná místa k navázání kovových iontů, tzv. bifunkční koordinační místa. [9]

V huminových kyselinách to jsou salicylové:



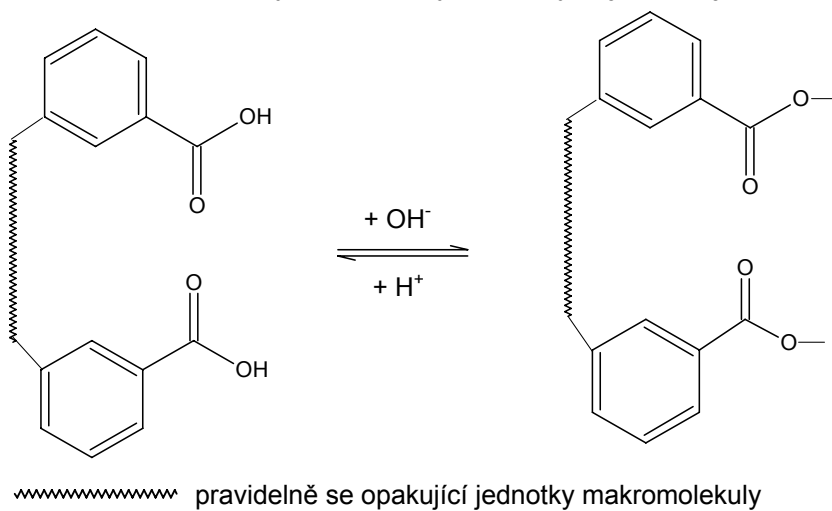
nebo

dikarboxylové typy:

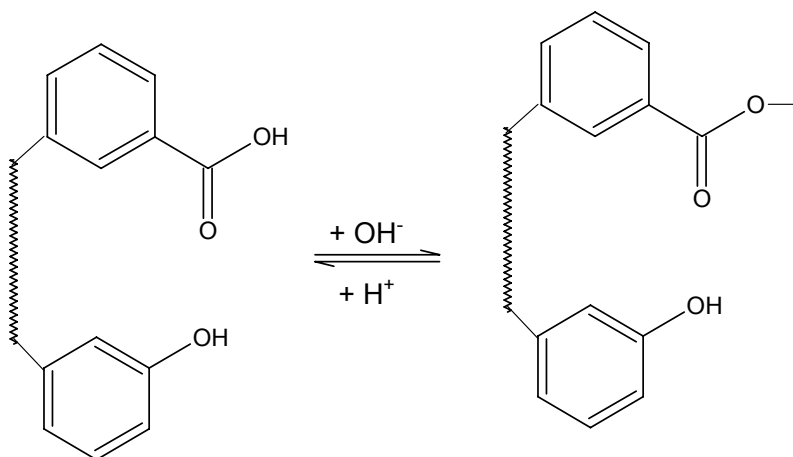


Dalšími možnostmi jsou:

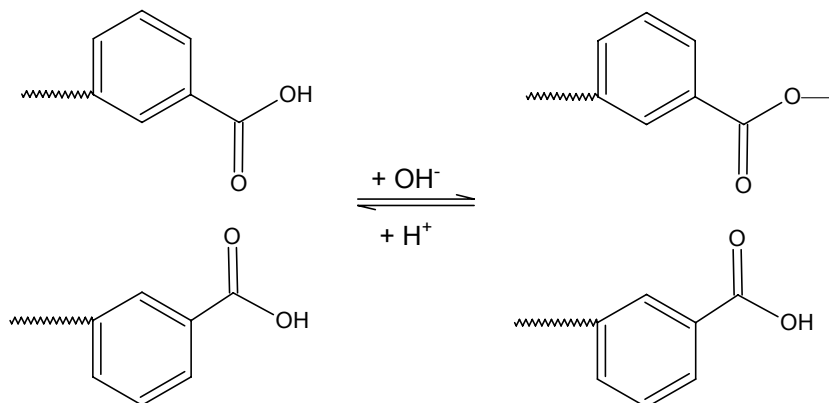
a) dvě karboxylové skupiny na různých jádrech jedné makromolekuly:



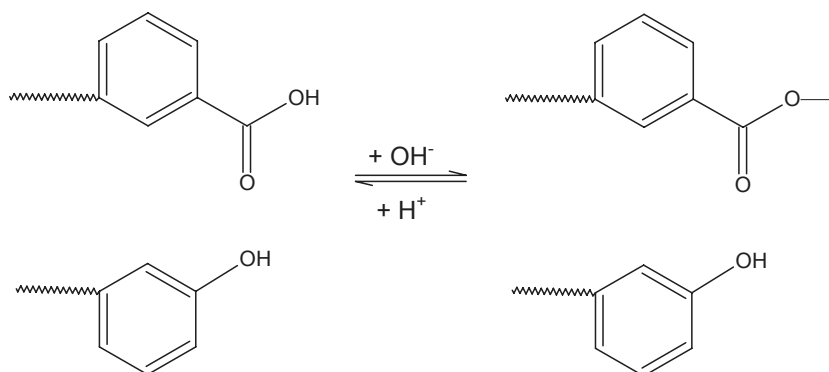
b) karboxylové a fenolické skupiny na různých jádrech jedné makromolekuly:



c) dvě karboxylové skupiny na různých polymerních makromolekulách:



d) karboxylové a fenolické skupiny na různých polymerních makromolekulách:



Ionty přechodných prvků se také mohou vázat na jednu reaktivní skupinu a vytvářet tak slabší komplexní sloučeniny. Tvorba komplexů, při nichž je přechodný prvek současně vázán ke dvěma bifunkčním ligandům, je však málo pravděpodobná. [9]

2.4. Uplatnění nízkovýhřevného uhlí na chemicky a biologicky aktivní látky

2.4.1. Humánní a veterinární medicína

V této oblasti se prokázaly protizánětlivé, analgetické, antimikrobiální, antivirové a další účinky huminových kyselin. Dokonce se přešlo až k formám gelů, zábalů, lázní, ale i tablet, kde je jejich využití při prevenci a léčení metabolických poruch zažívacího traktu, střevních infekcí, při hojení ran a kožních zánětů, revmatismu nebo i při prevenci proti zubnímu kazu. V ČR byl výzkumně prokázán retardační účinek HA na oxidaci kyseliny askorbové chromem, ve veterinární sféře bylo jejich použití rovněž velmi úspěšné. [10]

2.4.2. Oblast ochrany životního prostředí

HA vykazují chelatační a sorpční vlastnosti podobně jako iontoměniče. Toho lze využít při zachycování nežádoucích iontů převážně těžkých kovů z vodných roztoků nebo plynných směsí. Velmi významné je jejich uplatnění při zachycování těžkých kovů z kontaminovaných vod. [10]

2.4.3. Průmyslové aplikace

Je známo mnoho aplikací HA v průmyslové oblasti. Přidávají se jako aditivum do vrtných kapalin při těžbě ropy, pro svoji vysokou povrchovou aktivitu slouží jako koagulanty a dispergant, používají se k povrchové úpravě různých materiálů, v keramickém průmyslu, ve stavebnictví či při výrobě polymerů. [10]

Jsou známy i aplikační možnosti využití vodorozpustných forem jako např. humát sodný k barvení papíru. Zde se kromě plné nahraditelnosti ukazuje další přednost, a to v cenách zboží. Jinou formou jsou plastifikátory do betonových směsí, kterými se docílí významné úspory cementu (betony typu LCC resp. ULCC).

Další možností je zlepšení jakosti půd, tedy široká agrochemie, kde kromě fyzikálních vlivů (např. vlhkost) se použitím těchto látek snižuje obsah těžkých kovů, zejména v kontaminovaných rajonech. [10]

2.5. Využití lignitu jako sorbetu

Z provedené rešerše vyplynulo, že nejrozšířenější a nejvýznamnější popsanou neenergetickou aplikací lignitu je jeho využití jako sorbentu v nejrůznějších technologiích. Proto se speciálně touto aplikací zabývá tato kapitola.

2.5.1. Odstraňování těžkých kovů z vody za použití sorbentů na bázi hnědého uhlí

Navápněné hnědé uhlí bylo použito k odstranění těžkých kovů z odpadních vod procesem iontové výměny. Následující hodnoty byly experimentálně určovány: kapacita navápnění různých druhů hnědého uhlí, koeficienty selektivity u iontů Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co a Fe(II) vztahy kinetické sorpce a vliv rychlosti proudění na tvar průnikových křivek ve sloupcových experimentech. Kinetika sorpce byla relativně pomalá a tímto jevem byla následně ovlivněna také dynamika sorpce. K modelaci byl použit numerický kód s ohledem na kinetiku sorpce, což prokázalo svoji aplikovatelnost na zvětšených sloupcích.

Tento proces je velice účinný především v případě nízkých koncentrací znečišťujících látek ve vodě, kdy běžné metody jsou buď ekonomicky nepříznivé nebo technicky komplikované. To se velmi často týká různých kovů v životním prostředí a tudíž právě tato metoda by mohla být vhodná pro jejich odstranění. [11]

2.5.2. Použití navápněného hnědého uhlí nízké kvality při odstraňování těžkých kovů z odpadních roztoků

Navápněné nízkokvalitní hnědé uhlí bylo používáno k extrakci různých těžkých kovů (Cu, Hg, Pb, Zn) z vodných roztoků. Výsledky ukázaly vysokou účinnost extrakce – téměř 99,9% kovů za koncentrace v rozpětí 3.000-10.000 mg/l bylo z roztoků odstraněno. Bylo testováno jak dávkování, tak souvislý způsob vzájemného styku, za použití tohoto způsobu byl rovněž studován proces průniku (penetrace).

Mezi metodami, používanými pro odstraňování kovů z vodných roztoků (např. elektrolytická extrakce, rozpouštěcí extrakce, cementace atd.) patří procedura iontové výměny mezi ty nejslibnější. Při použití konvenční iontové výměny nastává ovšem problém, jak dále nakládat s koncentrovanými roztoky kovů, získanými po procesu obnovy. Použití uhlí nízké kvality coby iontového výměníku poskytuje možnost snadného spalování vzniklého sorbentu. Jelikož funkční skupiny karboxylické kyseliny a fenolického hydroxylu obsažené v uhlí jsou schopny iontové výměny s vápníkem v mírně alkalickém prostředí, byly učiněny pokusy pro zvýšení účinnosti procesu za použití navápněného uhlí

(CLC – calcium-loaded coals). Bylo zjištěno, že výsledky dosažitelné s CLC byly srovnatelné s výsledky ostatních metod. Na druhou stranu nebyl zaznamenán žádný významný rozdíl v kationtovém objemu výměny CLC a neupraveného uhlí. Cílem tohoto článku bylo prostudovat možnost použití českého hnědého uhlí nízké kvality v podobě CLC pro extrakci kovů. [12]

2.5.3. Uhlí jako sorbent pro odstranění a redukci šestimocného chromu z vodních odpadních proudů

Cílem této studie je prezentovat potenciál uhlí jako nízkonákladovou reakční bariéru pro použití při ochraně životního prostředí se schopností zabránit louhování toxického Cr (VI) a jiných přechodných (tranzitních) kovů. V závislosti na druhu iontu a povrchových funkcích může odnímání zahrnovat iontovou sorpci, iontovou výměnu, chelatační a redoxové mechanismy s povrchovými funkcemi, které jsou považovány za partnery při elektronových transferních procesech. Kapacita pro Cr(VI) adsorpci nízkokvalitních druhů uhlí a zoxidovaných bitumenátových uhlí byla zjištěna v rozpětí $0,2-0,6 \text{ mMg}^{-1}$. Vzdušná oxidace bitumenátového uhlí může zvýšit jeho odstraňovací kapacitu Cr(VI). Účinek vzdušné oxidace uhlí adsorpční kapacity byl výraznější u Cr(VI) než u Cr(III) ale méně výrazný než u Hg(II) a ostatních zkoumaných iontů (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Jak již bylo původně zjištěno u Hg(II), redoxové mechanismy hrají důležitou roli při adsorpci Cr(VI), přičemž sorpci výsledného Cr(III) napomáhají funkčnosti plynoucí z oxidace na povrchu uhlí. V kyselých prostředích je velké množství samotného resultantu Cr(III) vyměněno zpět do roztoku ionty vodíku, ale část zachyceného chromu je neoddělitelně spojena s uhlím. Samotné snížení obsahu samotného Cr(VI) je často považováno za uspokojivé řešení z toho pohledu, že Cr(III) je zcela netoxický. [13]

2.5.4. Lignitová absorpční rohož na zachycování oleje – nové absorpční strategie a technologie

Společnost Eco.carbon s.r.o. otestovala a vyvinula novou technologii (absorpční rohož) a strategii pro absorbování rozlitého oleje. Vázací rohož na bázi hnědého uhlí se ukázala jako vysoce efektivní při absorbování rozlitého oleje ve vnitrozemských vodách stejně jako v mořském prostředí a při pobřeží dokonce za přítomnosti silných proudů nebo vysokých vln. Vysoká účinnost rohože a její trvanlivost významně napomáhá odstraňování oleje, uvádění prostředí do původního stavu a usnadňuje manipulaci, přičemž zabraňuje případné následné kontaminaci pobřeží, pláží nebo životního prostředí. [14]

Úniky oleje z lodí, potrubí nebo úniky způsobené při těžbě, čištění nebo nakládání s olejem jsou, stejně jako zásobovací nádrže, častou příčinou, proč vypuštěný nebo rozlitý olej zasáhne vnitrozemské vody a oceány. Olej rozlitý v mokřinách, jezerech a řekách může být odstraněn za použití sběračů, olejovodních oddělovačů (separátorů) nebo za použití různých druhů sorbentních materiálů. Sorbenty mohou být účinnější při sběru oleje, jelikož mají tu výhodu, že uvádějí do původního stavu méně olejové odpadní vody. Ale s běžně užívanými sorbenty se obtížně manipuluje a sbírá, tudíž je zapotřebí nových sorbentních technologií, které by odstraňovaly olejové skvrny účinněji. [14]

2.5.5. Čištění (purifikace) odpadních vod obsahujících nízkou koncentraci těžkých kovů

Dva druhy hnědého uhlí, oxyhumolit a rašelina, byly studovány s ohledem k jejich schopnosti odstraňovat těžké kovy z odpadních vod. Výsledek ukázal, že navápněná forma těchto materiálů může být účinně použita pro iontovou extrakci kovu vápníkem. Navrhovaná metoda může být doporučena pro koncentrace kovů nižší než 10 mM. [15]

Čištění odpadních vod obsahujících méně než 500 mg/l těžkých kovů je vcelku složitý problém. Běžné metody pro odstraňování kovů jsou v tomto případě buď ekonomicky nepříznivé (např. konvenční iontová výměna, elektrolytická nebo kapalná extrakce elektrodialýzou) nebo technicky komplikované (srážení, cementace, reverzní osmóza). Problémem konvenční metody iontové výměny je rychlá degradace iontového výměníku vlivem nečistot obsažených v průmyslových odpadních vodách. Materiály na bázi uhlí se pro iontový výměník jeví jako nízkonákladová alternativa.

V našem předchozím pojednání jsme studovali možnost využití českého hnědého uhlí nízké kvality pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Bylo prokázáno, že především navápněné uhlí může být účinně použito pro extrakci těžkých kovů z vodných roztoků. Hlavní výhodou této metody je její jednoduchost a nízké náklady. Cílem tohoto příspěvku bylo 1) otestovat různé materiály na bázi uhlí s ohledem na jejich schopnost iontové výměny s vápníkem a 2) určit selektivní koeficienty reakční výměny kovy – vápník za navápněné sorbenty. [15]

2.5.6. Adsorpční odstranění přímého azobarviva z vodného skupenství na sorbenty na bázi uhlí: kinetická a mechanistická studie

Toto sdělení předkládá výsledky týkající se zkoumání ohledně odstraňování barvy přímého trisazo barviva C. I. Direct Brown 1:1 za pomoci adsorpce na sorbenty na bázi uhlí jako dřevěné uhlí, navápněné uhlí, bitumenátové uhlí a porovnávání výsledků s aktivním uhlím (Filtrisorb-400). Údaje kinetické sorpce ukázaly sorpční kapacitu různých sorbentů na bázi uhlí. Sorpční interakce přímého barviva se sorbenty na bázi uhlí podléhá prvořadě nezvratné rovnováze. Studie o částicové difúzi odhalila, že interakce barviva sorpce byla komplexní a částicová difúze nebyla jen krokem limitujícím tempo. Izotermální údaje odpovídají přeskupenému Langmuirovu adsorpčnímu modelu.

RL faktor odhalil příznivé vlastnosti izotermu systému barvivo - uhlí. Neutrální roztok pH podpořil maximální odstranění barviva. Desorpční a interupční studie dále ukázaly, že sorbenty na bázi uhlí usnadnily chemisorpci v procesu sorpce barviva, zatímco aktivní uhlí vyústilo ve fyziosorpční interakci. [16]

2.5.7. Adsorpce mědi, kadmia a stříbra z vodných roztoků na přírodní uhlíkaté materiály

Dvanáct uhlíkatých materiálů bylo zkoumáno pro absorpci Cd, Cu a Ag z vodných roztoků. Před adsorpčními experimenty byla provedena chemická a strukturální charakteristika všech materiálů. Byl použit experiment dávkové adsorpce. Kinetika adsorpčního procesu byla prvních pět hodin velmi rychlá, ale velmi pomalá po následujících zhruba 65 hodinách. Nicméně nejvyšší objem odstraněného kovu byl dosažen během prvního zhruba pětihodinového stádia. Biologické materiály (piliny, kůra, korek) vykázaly velmi nízký vztah adsorpce kovů. Nejlepší výsledky byly dosaženy u materiálů ve středním stupni karbonizace s vysokým obsahem na kyslík bohatých funkčních skupin. Ačkoli vysoce karbonizované materiály vykázaly nízkou schopnost adsorbovat měď nebo kadmium, jejich kapacita k vázání stříbra byla velmi vysoká. [17]

2.5.8. Elektrochemické zkoumání vázání iontů těžkých kovů na turecké hnědé dřevo

Adsorpce a desorpce iontů Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{2+} a Zn^{2+} na vzorcích lignitu (mladé hnědé uhlí) ze třech oblastí poblíž Konye (Anatolie, Turecko) byly sledovány za použití polarografických analytických metod. Tato metoda umožňuje určení volných iontů kovů obsahujících jak malé, tak koloidální částice lignitu. Byly sledovány účinky pH, povaha iontů kovů a původ lignitu na adsorpční kapacitu. Vázání je návratné jen mezi pěti a třiceti procenty, což ukazuje, že iontová výměna není rozhodujícím faktorem. V potaz byl rovněž brán aspekt velikosti a tvarů dutin v rozmělněném lignitu, stejně jako funkční skupiny uvnitř těchto dutin. [18]

2.5.9. Zkoumání použitelnosti různých adsorpčních modelů adsorpce Methylen blue v prostředí hnědé uhlí-voda

Surové a teplem štěpené vzorky adsorpčních izotermů Methylen blue byly sledovány při teplotě 20°C . Vzorek surového uhlí vykázal nejvyšší adsorpční kapacitu. Bylo zjištěno, že adsorpční kapacita všeobecně klesala při zvyšování štěpící teploty. Vzorek, který byl štěpen při teplotě 700°C vykázal nejnižší adsorpční kapacitu. Experimentem získané údaje byly aplikovány na Freundlichovy, Langmuirovy, BET, Halseyovy, Harkins-Jurovy, Smithovy a Hendersonovy izotermní rovnice, aby byla ověřena správnost těchto rovnic pro surové a teplem štěpené vzorky. Po zvážení těchto experimentálních výsledků a adsorpčních modelů použitých při této studii může být učiněn závěr, že adsorpce Methylen blue se děje prostřednictvím fyzické interakce a že vzorek lignitu má mezoporézní strukturu. [19]

2.5.10. Nízkonákladové absorbenty v pokračujícím procesu

Pro uvedení sorbentní materiálu v kontakt s roztoky obsahujícími kovové ionty existuje několik dostupných metod. Těmito jsou dávkovací kontaktní procesy a sloupcové kontaktní metody. Tato kapitola se zabývá především odstraňováním iontů kovů v sorpčních sloupcích, ačkoli průzkum literatury - kde je to možné - zahrnuje také dávkovací kontaktní systémy. Zvláště se ve své zprávě zaměřuje na shrnutí relevantních průzkumů o aplikaci škály sorbentních materiálů, především rašeliny a lignitu k odstranění rozpuštěných kovových kontaminátů z odpadních vod, ve kterých by bylo použití sorpčních loží účinným prostředkem k dosažení kapalino-tuhého kontaktu. Mělo by být zmíněno, že nastávají podstatné obtíže při srovnávání výzkumů iontů kovů provedených s rašelinou a, v menším rozsahu, s lignitem. Hlavními problémy jsou heterogenita rašeliny, proměnné chemické a fyzické vlastnosti rozličných druhů rašeliny a lignitu a variace v předběžném zpracování a vzorkovacích procedurách. Obdobná výzkumná práce může být provedena několika více způsoby, což způsobuje značnou rozdílnost ve výsledcích získaných různými výzkumníky. Tudiž dosáhnout přesnosti srovnávání výsledků předložených několika autory pracujícími v podobných experimentálních programech bylo obtížné a někdy nemožné.

Existuje několik mechanismů, kterými mohou být kovové ionty odstraněny z roztoků a přichyceny na povrch sorbentních částic. Je to způsobeno z velké části komplexní chemií dostupných povrchů většiny méně tradičních sorbentů obsažených v této knize.

Tento mechanismus může být způsoben iontovou výměnou, fyzickou sorpcí, chemickou sorpcí, chemickou reakcí nebo přidáním několika dalších mechanistických procesů. Pro

účely této kapitoly jsou termíny sorbent a sorpce používány ve svém všeobecném významu, aby mohly být pokryty všechny možné mechanismy nebo kombinace mechanismů vedoucí k odstranění iontů kovů z vodných roztoků na sorbentní povrchy.

Početné průmyslové procesy produkují odpadní vody, které obsahují kontamináty těžkých kovů. Tyto znečišťující látky musejí být redukovány, aby vyhověly stále se zpřísňujícím legislativním standardům. [20]

2.5.11. Rovnovážné adsorpční izotermy pro základní barviva na hnědé uhlí

Je pojednáváno o adsorpci dvou základních barviv ve vodných roztocích na hnědé uhlí. Adsorpční rovnovážné izotermy jsou přidány k barvivům v jednosložkovém roztoku. Izotermy jsou sledovány, abychom získali Freundlichovy konstanty, Langmuirovy konstanty a Redlich-Petersonovy konstanty. [21]

O existenci lignitu, neboli hnědého uhlí v Severním Irsku se ví již od 19. století. Ale teprve nedávno bylo zjištěno, že se na jeho území nachází přes 1000 milionů tun. Lignit je mladé palivo, které je v klasifikaci mezi rašelinou a bitumenovým uhlím. Vzniká procesem rozkládající se vegetace. Hlavní plánované použití pro lignit je zásobování uhelných elektráren. Takové využití by zajistilo dostatečné zásoby hnědého uhlí, které by tak mohlo být použito v dalších procesech. Jedno z nich je použití hnědého uhlí jako adsorbentu pro odstraňování nečistot z odpadních vod. Dopad přísnější legislativy týkající se vypouštění znečištěných vod do prostředí pociťuje průmysl a obchod. Vzdávající náklady na monitorování znečišťování, kontrolu a eliminaci s sebou přinášejí požadavky na levnější metody odstraňování znečišťujících látek. Adsorpce aktivním uhlím je dobře zavedenou metodou zacházení s průmyslovými odpadními vodami. Nicméně existují alternativní a levnější absorbenty. V odkazech na literaturu je často zmiňováno použití rašeliny, pilin a jiných adsorbentů.

Lignit může být použit jako prostředek pro čištění průmyslových odpadních vod. Vykazuje schopnost kationtové výměny. Účelem tohoto textu je referovat o rovnovážné adsorpci izotermů pro jednosložkovou adsorpci. [21]

2.5.12. Vícesložkové studie rovnováhy pro adsorpci základních barviv z roztoků na hnědé uhlí

Schopnost lignitu nebo černého uhlí adsorbovat základní barviva v jednoduchých a vícesložkových systémech je analyzována za použití IAST. Jednosložkové izotermy byly korelovány za použití Langmuirových (L) a Freundlichových (F) izotermů a stejných izotermů, když L-L, F-F, L-F a F-L byly použity k modelaci binárních barvivo-hnědouhelných izotermů. Analýza citlivosti byla vypracována na základě Langmuirových konstant v IAST.

Adsorpce si v posledních letech získala výsadní postavení jako metoda odstraňování znečišťujících látek z vody. Každý rok je v odpadních vodách z textilních továren, obarvovacích závodů a továren na výrobu jídla vypouštěno přes 107 kg barviv. Prokázalo se, že aktivní uhlí má vysokou adsorpční kapacitu pro barviva, obzvláště základní barviva. Aktivní uhlí je ovšem vcelku drahé, v důsledku čehož byl proveden rozsáhlý výzkum s cílem určit schopnost a kapacitu jiných levnějších adsorbentů. Co se týče hnědého uhlí, byly zveřejněny jen studie o jednosložkové adsorpci základního barviva. V této studii byla zkoumána adsorpce tří jednosložkových základních barviv na hnědouhelných systémech.

Izotermy byly dány do vztahu za použití Langmuirových a Freundlichových rovnic a následně byly předpovězeny tři dvousložkové/bikomponentní systémy za použití L-L, F-F, L-F a F-L pro každý bikomponentní systém. [22]

2.5.13. Jedno, dvou a vícesložkové sorpce kovu a magnézia na hnědém uhlí

Kyselinový odpad z těžebních lomů (AMD - acid mine drainage) je již dlouho významným environmentálním problémem, který ústí v mikrobiální oxidaci kovového pyritu za přítomnosti vody a vzduchu, povolující kyselinový roztok, který obsahuje ionty kovů. Hlavním cílem této studie je odstranění iontů kovů (Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II)) z MAD za použití hnědého uhlí, nízkonákladového adsorbentu. Sorbent hnědého uhlí byl použit pro sorpci železnatých, železitých, hořčíkatých, zinkových a vápníkových iontů ve vodných roztocích. Studie byly prováděny při různých pH, aby mohlo být nalezeno optimální pH. Rovnovážné izotermy byly zkoumány s cílem, aby určily maximální kapacitu adsorpce hnědého uhlí pro rozličné ionty kovů. Sorpční kapacity byly porovnávány u jedno, dvou, tří a vícesložkových systémů. Sorpční údaje byly korelovány s Freundlichovými a Langmuirovými izotermami v každém systému. Jak Freundlichovy, tak Langmuirovy izotermy odpovídají údajům vcelku dobře co se týče regresních koeficientů. Sorpční studie byly rovněž provedeny za různých teplot, aby byly získány termodynamické parametry procesu. Nejvyšší adsorpční kapacity hnědého uhlí při 25°C byly 34,22, 25,84 a 11,90 mg/g pro Fe(II), Mn(II) a Fe(III). Adsorpce Fe^{2+} (24,70 mg/g při 10°C a 46,46 mg/g při 40°C) se zvyšovala společně se zvyšováním teploty, zatímco adsorpce Mn^{2+} (28,11 mg/g při 10°C a 7,70 mg/g při 40°C) se zvyšováním teploty klesala. [23]

2.5.14. Zpracování odpadních vod z továren na barviva za použití adsorpce

V klasických provozních schématech zpracování odpadních vod používaných několika průmyslovými subjekty v Indii, zahrnují různá stadia zpracování prvotní zpracování - odstranění olejů a tuků a jejich neutralizace, následované druhotným zpracováním - chemicko biologickou oxidací a pročištěním, třetím krokem je pak adsorpce na aktivní uhlí. Neutralizace odpadních vod kyselinou nebo vápenným mlékem zvyšuje koncentraci celkových rozpuštěných pevných látek, což na druhou stranu ovlivňuje aktivitu mikroorganismů během procesu biologické oxidace. Aby byla překonána tato nevýhoda, adsorpce je navrhována pro první fázi zpracování, přičemž další etapy mohou následovat v závislosti na kvalitě odpadní vody. Pokusy byly provedeny na vzorcích odpadních vod z různých továren vyrábějících barviva za použití adsorbentů - aktivního uhlí, létavého popílku, betonitu a lignitu. Byla vyhodnocena účinnost adsorbentů při redukování spotřeby chemického kyslíku (COD - chemical oxygen demand) a barvy. Výsledky redukce COD jsou zapracovány do různých modelů dostupných v literatuře. Byl navržen model pro předpovídání COD rovnováhy.

Byla rovněž diskutována sorpční kineze a míra redukce COD. [24]

2.5.15. Kapacita a mechanismus fenolové adsorpce na hnědém uhlí

Surové hnědé uhlí ze Somy, Turecko bylo zkoumáno, aby byl zjištěn jeho potenciál jako adsorbentu pro fenolové odstranění z odpadních vod. Kinetické dávkové testy ukázaly, že fenol může být z roztoku zcela odstraněn, pokud se mu dostane dostatečného množství pevných látek a reakčního času. Adsorpční kapacita 10 mg/g dosažená za použití hnědého uhlí je nízká v porovnání s hodnotami dosažitelnými s aktivním uhlím (okolo 300 mg/g). Ovšem při znormalizování povrchové oblasti byla adsorpční kapacita mnohem vyšší u hnědého uhlí ($1,3 \text{ mg/m}^2$) než bylo všeobecně zjištěno u aktivního uhlí ($0,05\text{-}0,3 \text{ mg/m}^2$). Vodíkové vázání fenolů – OH s kyslíkovými stanovišti na povrchu hnědého uhlí je nejpravděpodobnějším mechanismem pro adsorpci. Přestože vodní molekuly mají rovněž slučivost se stejnými kyslíkovými stanovišti, skrytý benzenový kroužek interakce činí fenolovou adsorpci energeticky příznivější. Jelikož by fenolové molekuly adsorbované tímto způsobem projektovaly své benzenové kroužky v roztoky, utváření druhé vrstvy za použití akce disperzního π - π mezi benzenovými kroužky je velmi pravděpodobná. Kvalita stojaté vody byla s ohledem na hlavní prvky a těžké kovy v rámci přijatelných limitů stanovených ASTM standardy. Rozpustnost organických látek z lignitu byla rovněž zjištěna jako zanedbatelná. [25]

2.5.15. Dávková sorpce divalentních iontů kovů na hnědém uhlí

Hnědé uhlí, relativně dostupný a nepříliš drahý materiál je v současnosti zkoumán jako adsorbent pro odstranění kontaminačních látek z vodných roztoků. Adsorpce některých těžkých kovů z vodných roztoků na hnědé uhlí byla studována z pohledu funkce pH, kontaktního času, dávky adsorbentu a koncentrace kovových roztoků. Karboxyl, fenolický hydroxyl a metoxylové funkční skupiny přítomny na povrchu uhlí byly adsorpčním místem k odstranění iontů kovů z roztoků prostřednictvím iontové výměny a vodíkového vázání. Účinného odstranění těžkých kovů bylo dosaženo pokud bylo pH v hodnotách mezi 4,0 a 5,0. Údaje experimentu byly analyzovány za použití Langmuira na izotermních modelech. Při ideálních podmínkách byla procentuelnost odstranění kovu adsorpcí hnědého uhlí přes 80%. [26]

2.5.16. Odstraňování kovových iontů z vodných roztoků pomocí lignitu

Turecké uhlí může být použito jako nový adsorpční materiál pro odstranění některých toxických kovů vodných roztoků. Adsorpce uhlí na odstranění mědi, olova a niklu z vodných roztoků byla studována jako funkce pH, kontaktní doba, kovová koncentrace a teplota. Adsorpční rovnováhy bylo dosaženo mezi 40 a 70 minutami pro všechny kladné ionty, což je mezi 10 a 30 minutami. Adsorpční kapacity jsou $17,8 \text{ mg/g}$ pro Cu^{2+} , $56,7 \text{ mg/g}$ pro Pb^{2+} , $13,0 \text{ mg/g}$ pro Ni^{2+} pro BC_1 (Ilgin lignite) a $18,9 \text{ mg/g}$ pro Cu^{2+} , $68,5 \text{ mg/g}$ pro Pb^{2+} , $12,0 \text{ mg/g}$ pro Ni^{2+} pro BC_2 (Beysehir lignite) a $7,2 \text{ mg/g}$ pro Cu^{2+} , $62,3 \text{ mg/g}$ pro Pb^{2+} , $5,4 \text{ mg/g}$ pro Ni^{2+} pro AC (aktivní uhlí). Více než 67% studovaných kladných iontů bylo odstraněno pomocí BC_1 a 60% BC_2 , respektive z vodného roztoku v jednotlivém kroku (postupu). Kdežto 30% studovaných iontů mimo Pb^{2+} , což je 90%, bylo odstraněno aktivním uhlím. Efektivní vyjmutí kovových iontů bylo demonstrováno na pH hodnotách 3,8-5,5.

Adsorpce isotermů byla měřena při 20°C, použitím adsorpčních roztoků za optimálních hodnot pH k určení adsorpční kapacity. Langmuirova adsorpční izoterma byla použita k popisu sledovaných sorpčních úkazů. Vzdělání v teplotách způsobilo mírné snížení v hodnotě rovnovážné konstanty pro sorpci kovových iontů. Mechanismus pro odstranění kladných iontů uhlím obsahuje výměnu iontů, jejich složení a sorpci. Tento proces je velmi účinný především v případě nízké koncentrace imisí ve vodném roztoku, kde běžné metody jsou buď ekonomicky nepříznivé nebo technicky komplikované. [27]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako doplněk k rešeršní části bakalářské práce byly provedeny vybrané experimenty z výzkumných úkolů Ústavu fyzikální a spotřební chemie fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně týkajících se právě neenergetických využití lignitu. Za prvé šlo o izolaci huminových kyselin z lignitu a dále o charakterizaci acidobazických vlastností přírodního lignitu, a to ve vodném prostředí. Jelikož potenciální nasazení lignitu v přírodním prostředí znamená nasazení ve vodném prostředí, je nutno mít informace o chování lignitu ve vodě - zejména o loužení prvků, iontů. Mezi ně patří i ionty vodíkové a hydroxylové - lignit může např. ovlivňovat pH půdy. Acidobazické vlastnosti lignitu také přímo souvisí s jeho sorpčními schopnostmi.

3.1. Postupy experimentů

3.1.1. Mletí přírodního jihomoravského lignitu

Pro následné experimenty bylo na kulovém planetárním mlýnu Fritsch Pulverisette 6 namleto 250 g přírodního lignitu. Pro vhodnou velikost výsledných částic (méně než 200 μm) byl čas mletí stanoven na 1 minutu a parametr otáček nastaven na 400 otáček za minutu.

3.1.2. Izolace huminových kyselin z lignitu

3.1.2.1. Izolace roztokem NaOH

Navážka: 30 g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku

Extrakční roztok: roztok NaOH o koncentraci 0,025 mol/l

Odvážené množství lignitu bylo přelito v litrové polypropylenové láhvi příslušným množstvím extrakčního roztoku. Navážka byla připravena dvakrát. Vzduch nad hladinou roztoku byl v trvání jedné minuty vytlačen proudem dusíku. Nakonec byla nádoba pevně uzavřena. Extrakce probíhala na třepačce přes noc.

Druhý den byla suspenze rychle přefiltrována přes hustou tkaninu na síti do pětilitrové polypropylenové kádinky. Pomocí pomalého přidávání 20%ního roztoku HCl bylo upraveno pH filtrátu na hodnotu 1. Kontrola hodnoty pH byla prováděna pH metrem.

Tuhý zbytek byl ještě jednou extrahován výše uvedeným postupem, avšak pouze po dobu jedné hodiny a poté se opět po filtraci provede okyselení filtrátu.

Oba okyselené extrakty byly spojeny a ponechány přes noc v ledničce zakryté alobalem.

Sedimentovaná suspenze byla další den rozdělena odsátím kapaliny nad usazeninou vodní vývěvou.

Vysrážené huminové kyseliny z kádinky se oddělí od kapalné fáze odstředěním v polypropylenových kyvetách o objemu 250ml. Parametry odstředování byly: teplota 15°C, čas 10 minut, otáčky 4000 ot/min. Huminové kyseliny se následně v kyvetách pomocí

odstředování postupně třikrát promývají 0,1 - 0,2 M roztokem HCl. Na závěr se promyjí jedenkrát vodou. Získaný produkt byl vysušen při 50°C v horkovzdušné sušárně.

3.1.2.2. Izolace roztokem KI

Navážka: 30 g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku

Extrakční roztok: roztok KI o koncentraci 0,2 mol/l

Pracovní postup je identický s předešlým.

3.1.2.3. Test poměru lignit : louh

Navážka: 50 g a 70 g mletého lignitu na 1000 ml extrakčního roztoku

Extrakční roztok: roztok NaOH o koncentraci 0,05 mol/l

Pracovní postup je identický s předešlým.

3.1.3. Titrace lignitu

3.1.3.1. Titrace vodné suspenze mletého lignitu louhem

Poměr: 100 mg mletého lignitu na 50 ml převařené destilované vody.

Byla připravena suspenze níže uvedeným způsobem a nalezena optimální rychlost dávkování titračního činidla a velikost jeho dávky (objem jedné kapky). Optimálním byl stanoven co nejkratší interval mezi dvěma dávkami dávající reprodukovatelné titrační křivky.

Suspenze byla připravena postupně, kvůli špatné smáčivosti lignitu. Lignit byl navážen do titrační nádoby, bylo přidáno 10 ml převařené destilované vody. Směs byla řádně promíchána a lignit provlhčen. Poté bylo přidáno zbývajících množství vody (a zároveň oplachována skleněná tyčinka k míchání).

Titrace byla prováděna automatickým titrátorem Schott Titroline Alpha, roztokem 0,1 M NaOH. Bylo zjištěno počáteční pH a roztok byl titrován do pH = 11.

Byla zaznamenána celá titrační křivka, celý postup byl zopakován třikrát, vždy s novou suspenzí.

Na závěr bylo provedeno i slepé stanovení, tj. titrací suspenze lignitu 50 ml vody.

3.1.3.2. Titrace okyselené vodné suspenze mletého lignitu louhem

Postup byl stejný jako v předchozím případě, jen se suspenze nejprve okyselila 0,1 M HCl na pH 2–2,5 a teprve poté bylo titrováno louhem. Byla zapsána spotřeba kyseliny, přesná hodnota výchozího pH (po okyselení).

Slepé stanovení bylo provedeno s roztokem: 50 ml vody + přídavek stejného množství kyseliny, které se použilo k okyselení suspenze.

3.1.3.3. Titrace vodné suspenze mletého lignitu kyselinou

Poměr: 100 mg mletého lignitu na 50 ml převařené destilované vody.

Opět byla připravena suspenze níže uvedeným způsobem a nalezena optimální rychlost dávkování titračního činidla a velikost jeho dávky - stejně jako u titrace louhem.

Suspenze byla připravena optimalizovaným, postupným způsobem - přikapáváním vody z byřety k naváženému množství lignitu v titrační nádobě.

Titrace byla prováděna automatickým titrátorem Schott Titroline Alpha 0,01 M HCl. Bylo nutné zjistit počáteční pH a titrovat do $\text{pH} = 1$.

Byla zaznamenána celá titrační křivka, celý postup byl zopakován alespoň třikrát, vždy s novou suspenzí.

Bylo provedeno i slepé stanovení, tj. titraci 50 ml vody kyselinou.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Izolace huminových kyselin

Výsledné hodnoty vlhkosti výsledného výtěžku a obsah popela výtěžku jsou uvedeny v tabulkách viz níže.

Experimenty zaměřené na izolaci huminových kyselin byly součástí širšího úkolu zaměřeného na hledání ekonomicky optimální varianty izolace huminových látek z lignitu (nízké náklady při vysokém výtěžku). Koncentrace NaOH 0,025 M se ukázala jako příliš nízká, toho plynou nízké, špatně reprodukovatelné výtěžky. Z podobných důvodů se neosvědčil ani roztok KI, u kterého se navíc předpokládal nízký obsah popela ve výsledném produktu. Jako optimální byl nakonec vybrán 0,05 M roztok NaOH a 30 g lignitu na 1 litr tohoto roztoku.

Tabulka č. 2: Vyhodnocená data při izolaci huminových kyselin

Vzorek		Vzorek s 0,025 M NaOH	Vzorek s 0,025 M NaOH	Vzorek s 0,2 M KI	Vzorek s 0,2 M KI
Výtěžek	Hmotnost výtěžku	9,68	4,12	9,6	6,2
	Původní navážky	30	30	30	30
	Procenta výtěžku	32,2667	13,7333	32,0000	20,6667
Vlhkost 1	Původní navážka	0,499	0,4483	0,4262	0,4083
	Hmotnost sušiny	0,4872	0,4335	0,4183	0,3979
	Procenta vlhkosti	2,3647	3,3014	1,8536	2,5471
Vlhkost 2	Původní navážka	0,5063	0,5203	0,5516	0,4289
	Hmotnost sušiny	0,4924	0,5028	0,5433	0,4223
	Procenta vlhkosti	2,7454	3,3634	1,5047	1,5388
Průměr vlhkostí		2,5551	3,3324	1,6792	2,0430
Popel 1	Hmotnost popela	0,1045	0,0791	0,0356	0,0597
	Hmotnost vysušené HK	0,3325	0,2531	0,2493	0,3061
	Procenta popela	31,4286	31,2525	14,280	19,5034
Popel 2	Hmotnost popela	0,1093	0,1217	0,0612	0,0582
	Hmotnost vysušené HK	0,3511	0,3911	0,3204	0,3135
	Procenta popela	31,1307	31,1174	19,1011	18,5646
Průměrné procento		31,2797	31,1849	16,6906	19,0340
Čistý výtěžek		22,1738	9,4506	26,6590	16,7330

Tabulka č. 3: Vyhodnocená data při izolaci huminových kyselin

Vzorek		Vzorek s 0,05 M NaOH	Vzorek s 0,05 M NaOH	Vzorek s 0,05 M NaOH	Vzorek s 0,05 M NaOH
Výtěžek	Hmotnost výtěžku	15,59	24,04	27,15	24,97
	Původní navážky	50	50	70	70
	Procenta výtěžku	39,1800	48,0800	38,7857	35,6714
Vlhkost 1	Původní navážka	0,6192	0,5147	0,4948	0,4902
	Hmotnost sušiny	0,5996	0,4953	0,4765	0,4729
	Procenta vlhkosti	3,1654	3,7692	3,6985	3,5292
Vlhkost 2	Původní navážka	0,5434	0,4880	0,4239	0,4975
	Hmotnost sušiny	0,5217	0,4667	0,4063	0,4767
	Procenta vlhkosti	3,9934	4,3648	4,1519	4,1809
Průměr vlhkostí		2,5551	3,5794	4,0670	3,9252
Popel 1	Hmotnost popela	0,082	0,1162	0,0996	0,1037
	Hmotnost vysušené HK	0,3264	0,4078	0,3565	0,3768
	Procenta popela	25,1225	28,4944	27,9383	27,5212
Popel 2	Hmotnost popela	0,1011	0,1196	0,1071	0,0804
	Hmotnost vysušené HK	0,3651	0,4142	0,3851	0,2804
	Procenta popela	27,6910	28,8749	27,8110	28,6733
Průměrné procento		31,2797	26,4068	28,6846	27,8746
Čistý výtěžek		22,1738	28,8338	34,2884	27,9743

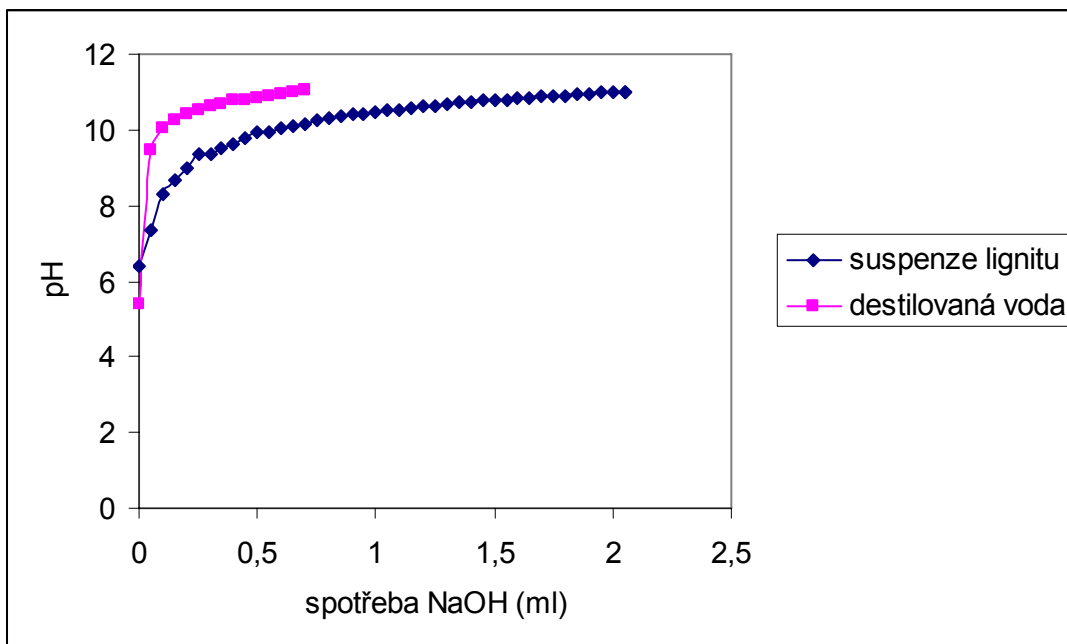
4.2. Vyhodnocení acidobazických vlastností lignitu

Věnovali jsme se zkoumání acidobazických vlastností lignitu za modelových laboratorních podmínek. Smyslem studií bylo získat podklady pro posouzení vlivu lignitu na pH půdy, které představuje jednu ze základních charakteristik půd a informace o chování lignitu ve vodě, resp. vodných prostředích o různém pH.

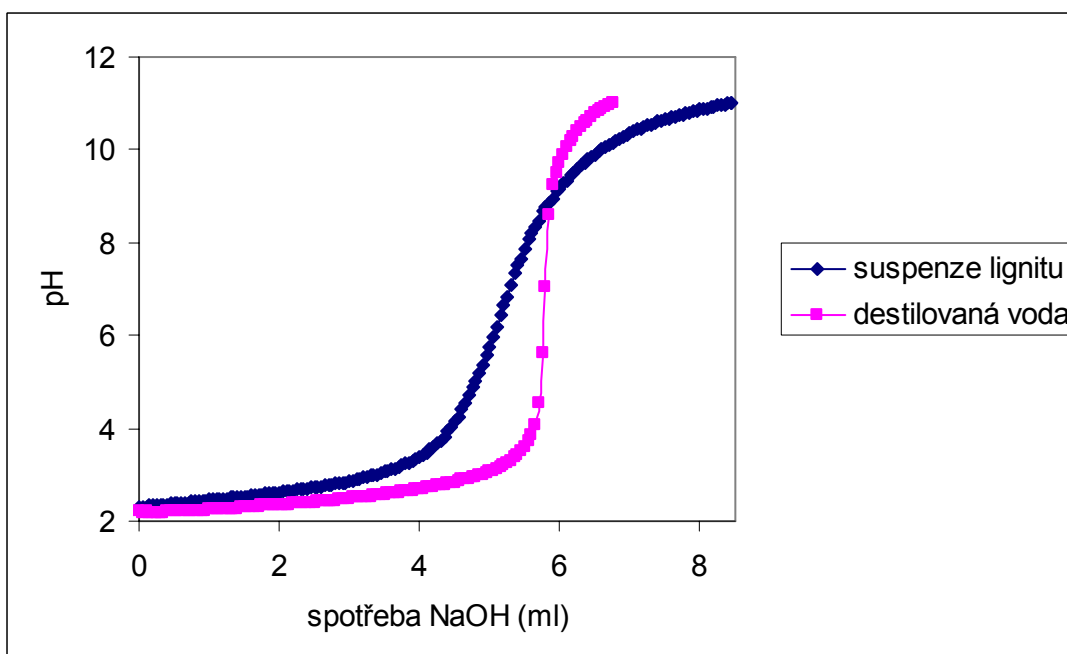
Tabulka č. 4: Vývoj pH suspenzí lignitu ve vodném prostředí

pH			
původní	po smíchání	po 16 h	po 24 h
5,38	6,79	6,56	6,57
4,17	6,69	6,52	6,46
10,11	7,41	6,51	6,66

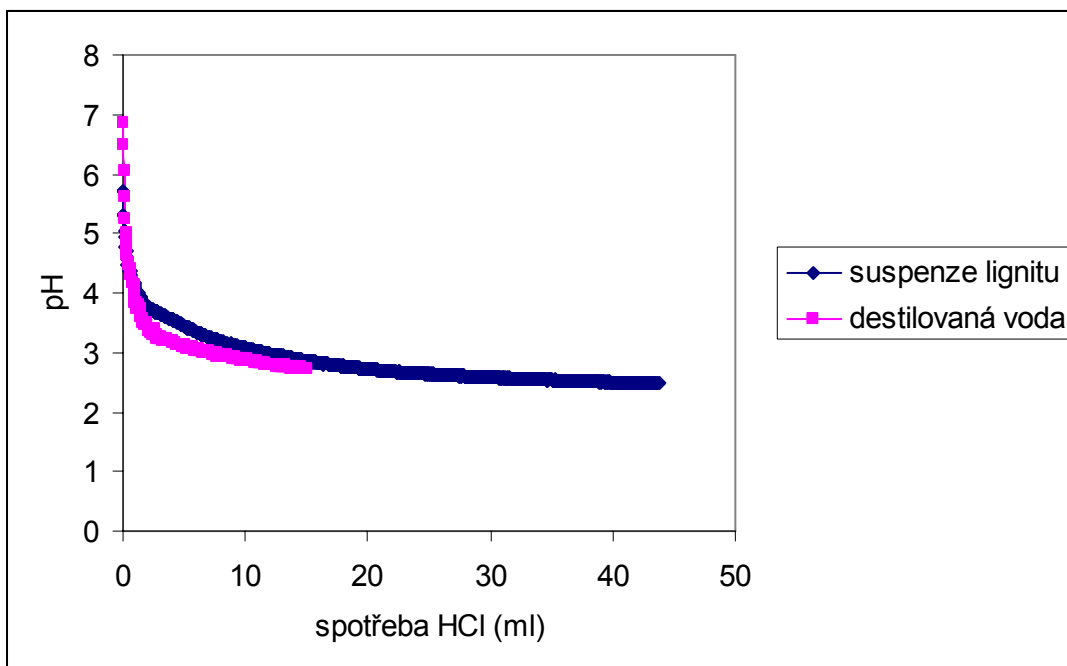
Titrační křivky jednoznačně ukazují rozdíl v titrování jak louhu, tak i kyseliny do vody a do vodné suspenze lignitu. Lignit je evidentně schopen vázat nebo neutralizovat jak vodíkové, tak i hydroxylové ionty. V zásadité oblasti je to vcelku pochopitelné a snadno vysvětlitelné vzhledem k vysokému obsahu huminových kyselin v lignitu – louh je těmito kyselinami neutralizován, resp. „spotřebováván“ při titraci. V kyselém prostředí lze uvažovat o iontové výměně vodíkových iontů a kovových iontů přítomných v lignitu nebo nějakém způsobu sorpce vodíkových iontů na vhodné skupiny lignitu.



Graf č. 1: Titrace vodné suspenze mletého lignitu louhem



Graf č. 2: Titrace okyselené vodné suspenze mletého lignitu louhem



Graf č. 3: Titrace vodné suspenze mletého lignitu kyselinou

5. ZÁVĚR

Z rešeršní části této práce je zřejmé, že hlavním neenergetickým využitím lignitu je sorpce. Lignit se jeví jako univerzální sorbent, jak pro anorganické, tak i organické substráty. Lignit je jako sorbent funkční v poměrně širokém rozsahu pH nebo iontové síly.

Experimenty věnované izolaci huminových kyselin byly zaměřeny na hledání ekonomicky optimální varianty izolace z lignitu. Zejména snížit výrobní náklady při vysokém výtěžku. Jako optimální byl nakonec vybrán 0,05 M roztok NaOH a 30 g lignitu na 1 litr tohoto roztoku.

Smyslem zkoumání acidobazických vlastností lignitu bylo získat informace o chování lignitu ve vodném prostředí, např. podklady pro posouzení vlivu lignitu na pH půdy, které představuje jednu ze základních charakteristik půd.

Lignit vykazuje v neutrálním vodném prostředí mírně kyselé chování (pH výluhů 5-6), jak lze očekávat vzhledem k vysokému obsahu huminových kyselin. V alkalickém prostředí dochází k částečnému rozpouštění lignitu – uvolňování huminových kyselin. Lignit však vykazuje výraznou pufrací schopnost, a to nejen v alkalické oblasti, kde ji lze očekávat opět z důvodů obsahu huminových kyselin, ale i v oblasti kyselé, byť ve znatelně menší míře.

Acidobazické vlastnosti lignitu tak zřejmě nebudou důsledkem pouze disociačních reakcí a jejich rovnováh, ale budou k nim přispívat i procesy sorpčního charakteru, prostřednictvím fyzikálních interakcí povrch lignitu – H^+ , popř. OH^- ionty.

Lignit se chová jako kyselina i zásada, proto obavy z překyselení půd jsou patrně zbytečné a lignit naopak může příznivě působit jak na překyselené, tak i na příliš zásadité půdy.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Falbe J.: *Chemierohstoffe aus Kohle*, str. 18. Izd. Chimija, Moskva 1980
- [2] Lapčík L., Mašek I., Havlova J., Beran Z., Matoušek J., Veselý M., Šimek Z., Kapřík L. Jr., Mikulášková B., Kocmanová R., Hrabovská J., Voznica P., Pekař M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů*. VUT, Brno 1994
- [3] Gaffney, J. S., Marley, N. A., Clark, S. B.: *Humic and Fulvic Acids. Isolation Structure and Environmental Role. Development from a symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, Inc.* 1st ed. Washington, DC: American Society, 1996
- [4] Šarapatka B.: *Pedologie*, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 1996
- [5] Blahák R.: *Studium procesů v solové a gelové fázi*, diplomová práce, FCh, VUT Brno, 2001
- [6] Široký D.: *Interakce huminových kyselin s ionty kovů a jejich analytické využití*, diplomová práce, Masarykova Univerzita fakulta přírodovědecká, Brno 1995.
- [7] Hubáček J., Kessler M. F., Ludmila J., Tejnický B.: *Chemie uhlí*, SNTL Praha, Bratislava 1962
- [8] Pitter P.: *Hydrochemie*, SNTL, Praha 1990
- [9] Klučáková M., Pelikán P., Lapčík L., Lapčíková B., Kučerík J., Kaláb M.: *Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. J. Polym. Mater* 2000, vol. 17, 337-356
- [10] Prof. Ing. Miroslav Kaloč, CSc.: *Současný stav možností nestandardního užití lignitu*, str. 49. Ostrava, únor – květen 1997
- [11] Miluše Jochová, Miroslav Punčochář, Jan Horáček, Karel Štamberg, Dušan Vopálka: *Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents*, Elsevier, Fuel 83 (2004) 1197-1203
- [12] J. Horáček, M. Punčochář, J. Drahoš: *Utilization of Calcium-loaded Low-Rank Brown Coals for Removing Heavy Metals from Waste Solutions*, Water Poll. Res. J. Canada, 1992, volume 27, No. 4, 693-699
- [13] J. Laktos, S.D. Brown, C.E. Snape: *Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams*, Elsevier, Fuel 81 (2002) 691-698
- [14] Jörg Rethmeier a Andrea Jonas: *Lignite Based Oil Binder Mats: A New Absorbent Strategy and Technology*, eco.carbon GmbH, Ostendstr. 25, 12459 Berlin, Germany
- [15] J. Horáček, L. Soukupová, M. Punčochář, J. Slezák, J. Drahoš, K. Yoshida, A. Tsutsumi: *Purification of Waste Waters Containing Low Concentrations of Heavy Metals*, Journal of Hazardous Materials 37 (1994) 69-76
- [16] S. Venkata Mohan, N. Chandrasekhar Rao, J. Karthikeyan: *Adsorptive removal of direkt azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study*, Journal of Hazardous Materials B90 (2002) 189-204
- [17] P. Hanzlík, J. Jehlička, Z. Weishauptová, O. Šebek: *Adsorption of copper, kadmium and silver from aqueous solutions onto natural carbonaceous materials*, Plant soil environ., 50, 2004 (6): 257-264
- [18] Erol Pehlivan, Amie Richardson, Petr Zuman: *Electrochemical Investigation of Binding of Heavy Metal Ions to Turkish Lignites*, Electroanalysis 2004, 16, No. 16

- [19] S. Karaca, A. Gürses, R. Bayrak: *Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface*, Elsevier, Energy Conversion and Management 46 (2005) 33-46
- [20] G. McKay, S. J. Allen: *Low-cost Adsorbents in Continuous Processes*, Biosorbents for metal ions by J. Wase, C. Forster, eds., Taylor and Francis, London 1997, 183-220
- [21] Stehen J. Allen, Gordon McKay and K. Y. H. Khader: *Equilibrium Adsorption Isotherms for Basic Dyes onto Lignite*, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1989, 45, 291-302
- [22] Keith K.H. Choy, Stehen J. Allen, Gordon McKay: *Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Basic dyes from Solution on Lignite*, Springer Science + Business Media, Adsorption 11: 255-259, 2005
- [23] Dinesh Mohan, Subhash Chander: *Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite*, Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 76-87
- [24] A. K. A. Rafni, S. A. Puranik: *Treatment of wastewater from dyes manufacture using adsorption*, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 10, November 2003, pp. 670-679
- [25] H. Polat, M. Molva, M. Polat: *Kapacity and mechanism of phenol adsorption on lignite*, Elsevier, Int. J. Miner. Process. 79 (2006) 264-273
- [26] E. Pehlivan, F. Gode: *Batch Sorption of Dovaleny Metal Ions onto Brown Coal*, Energy Sources, Part A, 28: 1493-1508, 2006
- [27] E. Pehlivan, G. Arslan: *Removal of metal ions using lignite in aqueous solution-Low cost biosorbents*, Elsevier, Fuel Processing Technology 88 (2007) 99-106
- [28] Pekař M., Zedníčková P., Koutník I.: *Acidobazické vlastnosti jihomoravského lignitu*. In 58.sjezd chemických společností. Sborník. Chem. listy, 2006, vol. 100, no. 8, p. 598-599. ISSN 0009-2770
- [29] Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Zedníčková P. Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite. In *Humic Substances – Linking Structure to Functions, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society*. F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, Eds., Schriftenreihe Bereich Wasserchemie Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 2006, vol. 45-II, p. 1029-1032. ISSN 1612-118x.
- [30] Václav Roubíček, Jaroslav Buchtele: *Uhlí - Zdroje, procesy, využití*, vyd. Montanex, 2002, Ostrava, ISBN 80-7225-063-9

7. SEZNAM PŘÍLOH

1. Publikace: Pekař M., Zedníčková P., Koutník I.: *Acidobazické vlastnosti jihomoravského lignitu*. In 58.sjezd chemických společností. Sborník. Chem. listy, 2006, vol. 100, no. 8, p. 598-599. ISSN 0009-2770
2. Poster: Acidobazické vlastnosti jihomoravského lignitu prezentovaný na 58. sjezdu chemických společností
3. Publikace: Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Zedníčková P. Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite. In *Humic Substances – Linking Structure to Functions, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society*. F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, Eds., Schriftenreihe Bereich Wasserchemie Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 2006, vol. 45-II, p. 1029-1032. ISSN 1612-118x.
4. Poster: Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite prezentovaný na 13th Meeting of the International Humic Substances Society

8. PŘÍLOHY

Publikace č. 1

ACIDOBAZICKÉ VLASTNOSTI JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU

MILOSLAV PEKAŘ^a, PETRA ZEDNÍČKOVÁ^a, IVAN KOUTNÍK^b

^aÚstav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, pekar@fch.vutbr.cz; ^bKatedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, ivan.koutnik@vsb.cz

Lignit dosud představuje zejména palivářskou surovinu. Vzhledem k jeho složení a fyzikálně-chemickým vlastnostem je však nohem racionálnější pohlízet na něj jako na chemickou surovinu, která může být využitelná v různých oborech i přímo v přírodním stavu¹. Jako příklad lze uvést aplikace lignitu do půd v širokém slova smyslu – od aplikace povrchové po hloubkovou. Zde lignit může sloužit jako podpůrný prostředek výživy rostlin prostřednictvím regulace transportu živin a života půdní mikroflóry, jako imobilizátor anorganických i organických polutantů a bariéra jejich průniku např. do spodních vod, jako preparát zlepšující strukturu půdy a její vodní režim. Při takovýchto ekologických a zemědělských aplikacích jsou pochopitelně důležité znalosti o chování a stabilitě samotného lignitu v přírodním prostředí. Tento příspěvek se věnuje zkoumání acidobazických vlastností lignitu za modelových laboratorních podmínek. Smyslem studií je získat podklady pro posouzení vlivu lignitu na půdní reakci (pH půdy), která představuje jednu ze základních charakteristik půd a informace o chování lignitu ve vodě, resp. vodných prostředích o různém pH.

Příspěvek uvádí výsledky měření pH výluhů lignitu ve vodě a roztoku KCl, vývoje pH suspenze lignit-pufr s kyselým, neutrálním a zásaditým výchozím pH a titrací vodných suspenzí lignitu roztokem NaOH a HCl.

Lignit vykazuje v neutrálním vodném prostředí mírně kyselé chování (pH výluhů 5-6), jak lze očekávat vzhledem k vysokému obsahu huminových kyselin². V alkalickém prostředí dochází k částečnému rozpouštění lignitu – uvolňování huminových kyselin. Lignit však vykazuje výraznou pufrací schopnost, a to nejen v alkalické oblasti, kde ji lze očekávat opět z důvodů obsahu huminových kyselin, ale i v oblasti kyselé, byť ve znatelně menší míře. Acidobazické vlastnosti lignitu tak zřejmě nebudou důsledkem pouze disociačních reakcí a jejich rovnováh, ale budou k nim přispívat i procesy sorpčního charakteru, prostřednictvím fyzikálních interakcí povrch lignitu–H⁺, popř. OH⁻ ionty.

Projekt byl realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostřednictvím Grantové Agentury České republiky, č. 105/05/0404.

LITERATURA

1. Pekař M., Klučáková M.: CHEMagazín 13, 8 (2003).
2. Kučerík J., Pekař M., Klučáková M.: Petrol. Coal 45, 58 (2003).

ACIDOBÁZICKÉ VLASTNOSTI JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU

- MILOSLAV PEKAŘ^a
- PETRA ZEDNÍČKOVÁ^a
- IVAN KOUTNÍK^b

^a Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická,
Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno,
pekar@fch.vutbr.cz;

^b Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství,
Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava,
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba,
ivan.koutnik@vsb.cz

58. sjezd
chemických
společností
Ústí nad Labem
září 2006

ÚVOD

- netradiční pohled na lignit: ne palivo, ale hodnotná chemická surovina
- aplikovatelnost lignitu v přírodním stavu, např. do půdy – ekologicko/zemědělské použití
- nutná znalost chování lignitu ve vodném prostředí

MATERIÁL

- lignit těžený v jihomoravské pánvi
- důl Mír Mikulčice
- základní chemické parametry odebraného vzorku (hmot. %):

LIGNIT

vlhkost	popel ^d	hořlavina ^{daf}	síra ^d
30,1	20,2	59,4	1,6

HOŘLAVINA (daf)

uhlík	vodík	kyslík	dusík	síra
65,4	5,22	27,3	1,0	1,1

EXPERIMENTY

- loužení lignitu ve vodném prostředí
- acidobazické titrace suspenze lignitu ve vodném prostředí
- titrace NaOH – vodná a okyselená suspenze, do pH ca 11
- titrace HCl – vodná suspenze, do pH ca 2,5

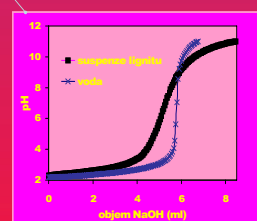
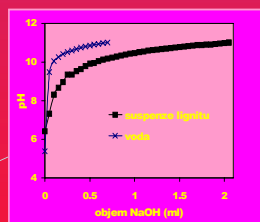
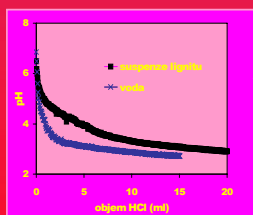
LOUŽENÍ

- 166,7 g + 933 ml roztoku
- roztoky o různém pH
- vývoj pH:

pH			
původní	po smíchání	po 16 h	po 24 h
5,38	6,79	6,56	6,57
4,17	6,69	6,52	6,46
10,11	7,41	6,51	6,66

TITRACE

- komplikace: postupné rozpouštění lignitu (humínového podílu) v alkalickém prostředí
- titrační křivky závislé na rychlosti titrace
- další problém: nasákávání vody lignitem → optimalizace přípravy suspenzí
- 100 mg lignitu + 50 ml vody
- 0,1 M NaOH; 0,01 M HCl



Důl Mír Mikulčice



ZÁVĚRY

- lignit projevuje pufrací schopnosti nejen v zásadité, ale i kyselé oblasti
- se zásadami interagují především humínové kyseliny obsažené v lignitu
- lignit je schopen vázat i kyseliny, patrně sorpčně, iontovýměnným mechanismem
- lignit tak může příznivě působit jak na překyselené, tak i na příliš zásadité půdy

Projekt byl realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostřednictvím Grantové Agentury České republiky, č. 105/05/0404

Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite

Miloslav Pekař, Martina Klučáková, Ladislav Omelka, Petra Zedníčková

Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
pekar@fch.vutbr.cz

Keywords: agriculture, ecology, humic substances, lignite

1. INTRODUCTION

Lignite mined in the Czech Republic, South-Moravian region is used only as a fuel in power plants. For its specific chemical composition, especially high content of humic substances, lignite should be viewed as a valuable raw material. We have started a project aimed at chemical and material exploitation of lignite. Due to economical demands one of very important viewpoints is as low cost of alternative application as possible. Consequently, we concentrate primarily on properties and applications of lignite in its natural state, with minimum treatment. Potential applications which are now under investigation and development include: natural lignite as a sorbent for both inorganic and organic pollutants, natural lignite in agriculture (plant nutrition support), lignite as a source of humic acids, and as a polymer filler. This contribution presents selected results from ongoing research.

2. MATERIAL AND METHODS

Lignite mined in locality Mikulčice (1) is used throughout our work. Sorption experiments (F^- , Pb^{2+} , Hg^{2+} ions) were made in batch arrangement at laboratory temperature using 0.1 g of lignite and 10 ml of metal ion solutions of various concentrations (see below). Dried lignite, containing about 7% (w) of equilibrium moisture, which passed through the 2.5 mm sieve was used. Ion selective electrodes and mercury analyzer AMA-254 were used to measure concentrations in initial solutions and final supernatant after centrifugation.

Field tests on maize were made with the finest lignite fraction regularly produced by the mine (less than 3 cm). Experiments were made in two blocks each having five

sectors with different levels of fertilizer treatment supplied in the beginning of the first year. One block was treated with NPK: 0, 200, 400, 600, 800 kg/ha, the other was added with lignite: 1500, 3000, 4500, 6000, 7500 kg/ha. Three parameters were determined: weight of the whole cob (w_t), total corn weight in the cob (w_c), corn yield in the cob ($w_c/w_t \times 100\%$).

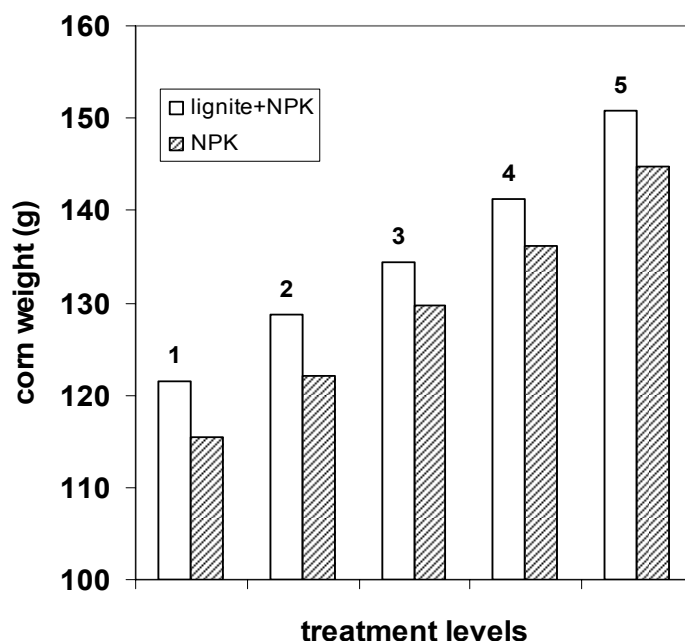
Surface activity measurements were investigated using decomposition of hydrogen peroxide at laboratory temperature. 200 ml of H_2O_2 solution were shaken with 0.25 g of lignite and 5 ml samples were withdrawn in regular intervals for iodometric titration analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Fluoride sorption was tested over a very wide concentration range. Surprisingly, lignite showed very good affinity for fluoride anion. About 90% removal was observed regardless the initial concentration, which was $10^{-1} - 10^{-5}$ mol/l. Equilibrium concentration for the 10^{-6} mol/l of fluoride was below the detection limit of the electrode. Fluoride sorption was checked after 1, 3, 4, and 7 days; equilibrium was achieved within 4 days. Causes of lignite affinity for fluoride anion deserve further study because lignite is known to give slightly acidic water suspension indicating dissociation of surface (probably) carboxylic groups, which should then repel negatively charged fluoride anions.

Yet more effective sorption was found for mercury and lead ions. After 3 days of sorption almost all mercury (97-99 %) was removed from solution of any initial concentration ($6 - 50 \times 10^{-6}$ mol/l). About 98% or more of lead was removed from solutions of initial concentration within the range $10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$ mol/l. At high lead concentrations, 10^{-2} and 10^{-1} mol/l, the efficiency was lower – 93 and 76%, resp.

Results from the second year of maize gathering confirmed positive effect of both NPK and NPK+lignite treatments on the cob and corn weight. Figure 1 illustrates the effect on the corn weight. Enhancements slightly lower than 10% were found. Yield showed neither clear, systematic trends with dosage of any fertilizer nor any difference between lignite+NPK and NPK treatments. Second year results gave the same trends as test in the first year treatment, although the fertilizer was applied in the first year only. Positive lignite effect thus survives two years, at least.



Surface activity of natural lignite can be used in polymers where lignite filler could be used to control, e.g., radical processes of polymer degradation.

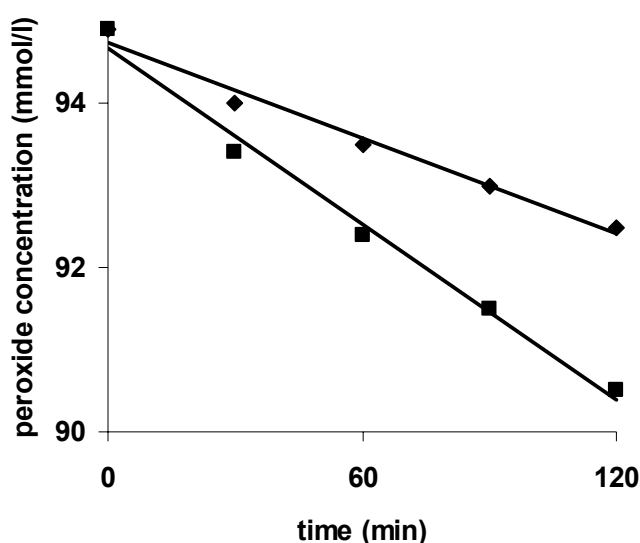
Figure 1: Influence of increasing dose (1 – lowest, 5 – highest) of NPK or NPK+lignite on maize corn weight.

Surface activity has started to be investigated on a model reaction – decomposition of hydrogen peroxide. Natural lignite accelerates peroxide decomposition, finer fractions are more effective (Fig. 2). Concentration decrease is linear, at least during the first two hours of decomposition. This finding corresponds to the zero-order overall kinetics, which can be explained by the first order decomposition reaction on the saturated lignite surface, confirming surface activity of lignite in decomposition. Catalytic effect of lignite can be further enhanced by forming the surface metal-lignite complexes, e.g., with Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} . Estimated rate coefficients of decomposition at laboratory temperature range from $2 - 3.6 \times 10^{-5}$ mol/l min for the natural lignite up to 7×10^{-5} mol/l min for the metal treated lignite.

The last example refers to isolation of humic acids from lignite. This well-known issue was tackled from the cost-effectiveness viewpoint. The lowest possible concentration of NaOH extracting solution has been sought giving still acceptable yield. Concentrations between 0.01-0.5 mol/l were tested at the ratio lignite:solution = 6:100 (w:v). Significant yield decrease (of about 30% at least) was observed for concentrations equal to or lower than 0.025 mol/l, therefore concentration of 0.05

mol/l was selected as optimal giving yield between 30-35% of humic acids (dry, ash-free). Because the ash contents of crude humic acids was still high (about 25%), we tried various chaotropic agents, which could reduce ash contents in one extraction step, at 0.2 mol/l: KI, NaI, NaF, $\text{Ca}(\text{SCN})_2$. Although ash contents decreased it was not reduced below 9-10%, the best result obtained with NaF. Elemental analysis of all isolation products including residue after optimal NaOH extraction will be presented.

Figure 2: Decomposition of hydrogen peroxide on natural lignite with particle size 0.4-0.5 (diamond) and 0.2-0.3 (box) mm.



4. CONCLUSIONS

Selected examples demonstrate potential of the South-Moravian lignite in its natural state for a variety of applications other than fuel arena. They are based on specific composition and properties of this young coal, determined by high contents of humic substances, and can be collected under headings “environment care” and “environment friendly technologies”.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by government funding – Czech Science Foundation, project. Nr. 105/05/0404.

REFERENCES

Kučerík, J., Pekař, M., Klučáková, M.: South-Moravian lignite – potential source of humic substances. *Petroleum and Coal* 45, 5

Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite

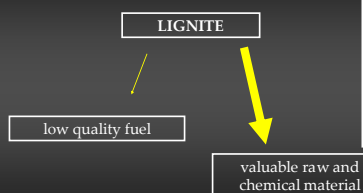
13th Meeting of the
International Humic
Substances Society

Miloslav Pekař, Martina Klučáková, Ladislav Omelka, Petra Zedníčková
Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, pekar@fch.vutbr.cz

Humic Substances – Linking
Structure to Functions

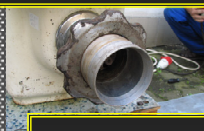
July 30 to August 4, 2006
Karlsruhe, Germany

INTRODUCTION



ALTERNATIVES

application after (chemical, thermal...) treatment
OR
in the natural state
(COST-EFFECTIVE)



EXAMPLES

AGRICULTURE...
...soil conditioner
...plant nutrition support
ENVIRONMENT PROTECTION...
...sorbent
...soil remediation agent
...permeable barriers
POLYMER FILLER
PHOTOCHEMICAL PROCESSES
RADICAL PROCESSES
EXTRACTION OF HUMIC ACIDS

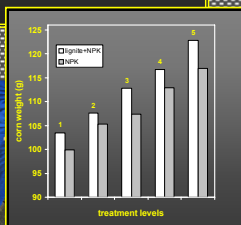
AGRICULTURE

effect of lignite on maize production

- a two-block experiment – treatment with NPK and NPK+lignite (kg/ha):

No.	1	2	3	4	5
NPK	0	200	400	600	800
+ lignite	1500	3000	4500	6000	7500

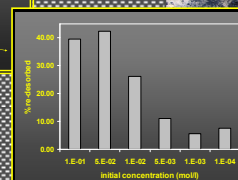
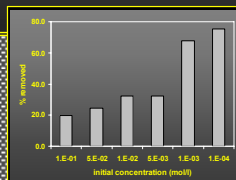
- average results over three years:



ENVIRONMENT PROTECTION

fluoride sorption

- batch experiments at the laboratory temperature
- sorption from TISAB, water, pH-controlled and ionic strength controlled solutions
- example of adsorption from the plain NaF solution and of back-desorption in water:



HUMIC ACIDS

cost-effective isolation

- inexpensive and/or low-ash-producing extractant
- very simple procedure
- extractants tested (alkaline, chaotropic): NaOH (0.01-0.5 mol/l); NaF, KI, NaI, Ca(SCN)₂ (0.2 mol/l); CO(NH₂)₂ (6 mol/l)
- ash content not lower than 11%
- yields in the range 13-34% (dry, ash-free)
- the final selection: NaOH, 0.05 mol/l

ELEMENTAL ANALYSIS (WT. %)					
Extractant	C	O	H	N	S
NaF	60.63	26.31	1.20	0.93	5.21
NaOH	56.17	28.85	1.21	0.39	5.26
KI	58.51	26.91	5.06	1.07	0.52
NaI	58.65	28.51	5.09	1.21	0.48
Ca(SCN) ₂	58.74	28.97	5.18	1.42	0.78
CO(NH ₂) ₂	57.51	26.80	5.50	7.52	0.83

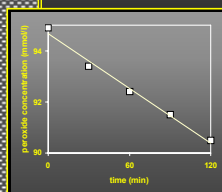
RADICAL PROCESSES

hydrogen peroxide decomposition

- batch experiments at the laboratory temperature
- natural lignite and lignite modified with metal ions
- inhibited by ascorbic acid or phenol
- a linear decrease of the H₂O₂ concentration:

$$dc/dt = k\theta = k \Rightarrow c = c_0 - kt$$

saturation: $\theta = 1$



relative rate constants

natural lignite	lignite + Fe ²⁺	lignite + Fe ³⁺	lignite + Cr ³⁺
100%	145%	134%	111%

metals adsorbed from their 0.01 mol/l solutions



CONCLUSION

Lignite is a valuable versatile material even in its natural state
or after a modest chemical treatment